

臭瓜根的化学成分

樊娟¹ 冯宝树¹ 邱明华² 聂瑞麟^{2*}

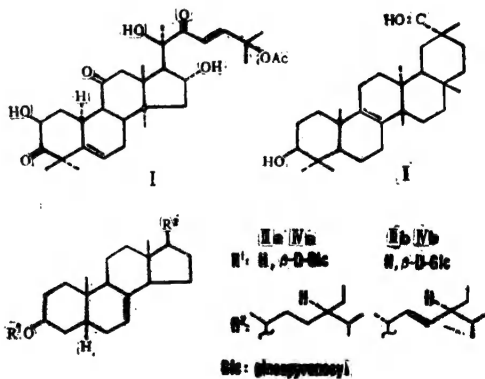
(¹西安植物园, 西安)

(²中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室, 昆明)

摘要 自臭瓜 (*Cucurbita foetidissima* Hbk) 根的石油醚、乙酸乙酯提取物, 分离鉴定了六个化合物, 葫芦素B (cucurbitacin B) I、拜俄尼酸 (bryonolic acid) II、22氢化 Δ^7 (⁸) 菠甾醇 (22-dihydro-spinasterol, 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7-en-3 β -ol) III a、菠甾醇 (24 α -ethyl-5 α -cholesta-7, trans-22-dien-3 β -ol) III b、22氢化 Δ^7 (⁸) 菠甾醇葡萄糖甙 (22-dihydrospirosterol, 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7-en-3-O- β -D-glucoside) IV a、菠甾醇葡萄糖甙 (24 α -ethyl-5 α -cholesta-7, trans-22-dien-3-O- β -D-glucoside) IV b。
关键词 臭瓜; 葫芦素B; 拜俄尼酸; 菠甾醇; 菠甾醇葡萄糖甙

臭瓜 (*Cucurbita foetidissima* Hbk) 也称早生油瓜, 英文名叫水牛葫芦 (Buffalo gourd), 系葫芦科南瓜属多年生草质藤本植物。入冬前地上部分干枯, 寿命长达四十多年以上。原产干旱荒漠地区, 1981年开始引入我国北京、西安等地区。试验引种证明, 对保护农业自然环境, 提高土地利用效率颇有实际意义。其种子含油量达35%, 亚油酸占65.3%, 是一种较好的食用油; 果实蛋白质含量31.7%, 质量与棉子、大豆粗粉接近; 根含淀粉达干重的56%, 是工业淀粉的较好原料^[1]。西安植物园引种4年生臭瓜的主根, 鲜重可达72

公斤。根味苦, 难作食品, 为对根的利用提供评价, 因此我们对西安产两年生臭瓜根的苦味成分进行了研究。从石油醚、乙酸乙酯萃取部分, 分离鉴定了六个化合物。I: 葫芦素B。II: 拜俄尼酸。III a: 22氢化 Δ^7 (⁸) 菠甾醇。III b: 菠甾醇。IV a: 22氢化 Δ^7 (⁸)



波笛醇 β -D葡萄糖甙。Nb: 波笛醇 β -D葡萄糖甙。该植物中仅葫芦素B见文献记载^[2]。此外经DA-201大孔树脂处理的水溶性部分尚在研究中。

实验和结论

熔点用微量熔点仪测定(温度计未校正)。紫外光谱用日本岛津UV-210 A测定, 无水乙醇做溶剂。红外光谱用日本岛津IR-450型分光光度计测定, KBr压片。 ^1H 、 ^{13}C 核磁共振谱用Brucker WH-90 MHz, WH-22.63 MHz测定, 内标: TMS, 重氢氯仿溶剂。化学位移: δ (ppm)。质谱用Finnigan-4510型测定, EI 70 eV、20 eV。柱层硅胶: 上海五四农场化学试剂厂产品(200目—300目)。薄层显色剂10%硫酸乙醇溶液, 硅胶: 青岛海洋化工厂产品(硅胶G10—40 μm), 加0.3% CMC 制板。90 $^\circ\text{C}$ 活化一小时, 展开剂: 氯仿: 甲醇(9: 1)。

臭瓜两年生鲜根(1984年9月于西安植物园采集)洗净, 切片、干燥、粉碎干样重8.7 kg, 用95%工业乙醇加热回流提取4次, 合并提取液, 减压浓缩至小体积, 加入蒸馏水3000ml, 用石油醚(bp. 60—90 $^\circ\text{C}$)萃取, 萃取液浓缩干重107 g (A部)。水液再用醋酸乙酯萃取, 浓缩干重47 g (B部)。剩余水液经DA-201大孔树脂柱层分离(C部)在进行研究中。A部: 用甲醇溶解, 经活性炭脱色, 脱色液浓缩干重73 g, 用硅胶1.7kg, 柱层分离, 用9: 1、8: 2、7: 3、6: 4、1: 1、(石油醚: 丙酮)溶剂梯度洗脱, 分别得化合物30 mg I、20mg II、460 mg III。B部: 用少量乙酸乙酯溶解, 放置析出粗结晶, 过滤干燥重5 g, 用硅胶500 g柱层分离, 氯仿-甲醇(9: 1)冲洗, 得化合物1.05 g II, 65 mg IV, 剩余母液未作进一步分离。

I. 无色颗粒状晶, mp 184—186 $^\circ\text{C}$ (石油醚、乙酸乙酯), FeCl_3 反应(-)、TTC反应(+)红色。UV λ_{max} 231 nm ($\log \epsilon$ 4.037)。IR ν_{max} cm^{-1} : 3460、1721、1694、1625、1254。MS m/e (丰度%): 498 (17) M^+ -60、403 (4)、385 (10)、369 (8)、237 (4)、219 (9)、111 (13)、96 (56)、43 (100)。以上数据与文献一致^[3]。红外光谱图与已知样品图一致, 证明是葫芦素B。

II. 无色针状晶, mp 300—302 $^\circ\text{C}$ (乙酸乙酯), 李伯曼反应(+). TLC 10% H_2SO_4 显紫红色斑点。IR ν_{max} cm^{-1} : 3470、1680。MS m/e (丰度%): M^+ 450 (100)、441 (74)、423 (40)、259 (22)、247 (25)、241 (19)、235 (12)、229 (19)、222 (2)、203 (9)、189 (17)。 ^1H NMR δ : 0.79、0.91、0.95、0.97、0.99、1.03、1.21 (均s, $7 \times \text{CH}_3$) 示仅可能存在四取代双键质子。MS碎片具典型五环三萜特征^[4]。mp、IR、MS数据与文献记载拜俄尼酸一致^[5]。为证明无误, 制备其甲酯化物和乙酸酯。取II 100 mg, 以干燥丙酮为溶剂加入KOH、 CH_3I , 加热回流, 常法甲基化。TLC呈单一斑点, 白色棱片状晶, mp 142—143 $^\circ\text{C}$, ^1H NMR δ : 0.74、0.79、0.95、0.99、1.02、1.17、1.26 (均s, $7 \times \text{CH}_3$), 3.24 (m, $\text{C}_3\text{-H}$), 3.62 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)。取II 25mg 醋酐吡啶常法乙酰化。无色针状晶, mp 159—163 $^\circ\text{C}$, (丙酮、甲醇)。IR ν_{max} cm^{-1} : 3400—2500、1730、1698、1597、1247。上述数据均与文献值一致^[6], 证明是拜俄尼酸。

Ⅲ. 无色针状晶, mp 163—165°C (丙酮), 李伯曼试剂甾体反应 (+), TLC 10% H_2SO_4 呈红色单一斑点。IR ν_{max} cm^{-1} : 3450 (OH)、1660 ($C=C$)。 1H NMR δ : 0.55 (s, $C_{18}-H_3$)、0.8 (s, $C_{19}-H_3$)、1.03 (d, $J=6.5$ Hz, $C_{21}-H_3$)、0.84 (d, $J=6$ Hz, $C_{26(27)}-H_3$)、0.83 (t, $C_{29}-H_3$)。3.6 (m, C_3-H)、5.09 (m, 约3H, 烯氢)。其特征可判定为29碳甾烯醇。常法制得Ⅲ的乙酸酯。白色片状晶 mp 181—183°C (氯仿、甲醇), TLC为单一斑点。 1H NMR δ : 0.55 (s, $C_{18}-H_3$)、0.81 (s, $C_{19}-H_3$)、1.03 (d, $J=6.5$ Hz, $C_{21}-H_3$)、0.84 (d, $J=6$ Hz, $C_{26(27)}-H_3$)、0.83 (t, $J=6$ Hz, $C_{29}-H_3$)、2.03 (s, $O=C-CH_3$)、4.75 (m, C_3-H)、5.09 (m, 约3H, 烯氢)。上述数据与文献载菠甾醇及其乙酸酯基本吻合[7a, 7b]。但Ⅲ的质谱出现412 ($C_{29}H_{48}O$)、414 ($C_{29}H_{50}O$) 的分子离子, 提示Ⅲ内存在一双键被氢化的同系分子。碎片离子273 [412—139 ($C_{10}H_{19}$); 414—141 ($C_{10}H_{21}$)] 均为两者 $C_{17,20}$ 之间断裂失去边链的甾核, 255 (273— H_2O), 这表明两者差别仅存在边链。同样事实也发生在Ⅲ乙酸酯质谱: 454; 456 (M^+)、315 (454—139; 451—141)、255 (315— CH_3COOH)。其裂解方式与文献报道相似[8]。Ⅲ的 ^{13}C NMR 常谱及偏共振谱(碳: 7-d、8-s、22-d、23-d) 的证据表明是由Ⅲa、Ⅲb组成。两者甾核相同, 仅Ⅲb有 $\Delta^{22(23)}$ 的不饱和边链。并因Ⅲb C_{20} 、 C_{24} 的R立体构型、反式双链、空间、诱导效应等影响致使 C_{16} 低场位移0.5; C_{17} 高场移动0.2。 C_{20} 、 C_{24} 比氢化双键边链的Ⅲa, 显著低场位移4.2、5.3。两者各碳值根据化学位移规律、偏共振信息, 参考文献[9, 10a, b]给予确认, 见表1。证明Ⅲa是22氢化 $\Delta^{7(8)}$ 菠甾醇, Ⅲb是菠甾醇, 并由 C_7 与 C_{23} 的峰强度计算: Ⅲa量约为Ⅲb的1.2倍。

Ⅳ. 无色片状结晶, mp 280—282°C (甲醇), 李伯曼试剂甾体反应 (+)、TLC示一斑点。IR ν_{max} cm^{-1} : 3400 (宽多OH)、1648 (弱、 $C=C$)。常法制得Ⅳ的乙酸酯: IR ν_{max} cm^{-1} : 1750、1648、1230。 1H NMR δ : 0.53 (s, $C_{18}-H_3$)、0.77 ($C_{19}-H_3$)、1.03 (d, $C_{21}-H_3$)、0.85 (d, $J=6.5$ Hz, $C_{26(27)}-H_3$)、0.82 (t, $C_{29}-H_3$)、2.00、2.02、2.05、2.08 (均s, $4 \times O = \overset{O}{\underset{|}{C}} - C - H_3$) 4.15—5.3 出现一组糖基质子信号。与Ⅲ比较两者颇为相似, Ⅳ的质谱也出现574 ($C_{35}H_{58}O_6$)、576 ($C_{35}H_{60}O_6$) 的分子离子、397 [576—179 (葡萄糖基)]、395 (574—179)。255为 C_{17-20} 为断裂失去边链和糖的相同甾核。同样Ⅳ的乙酸酯质谱: 744; 742 (M^+)、311 (四乙酰葡萄糖基)、255相同甾核。其 ^{13}C NMR常谱和偏共振谱(碳: 7-d、8-s、22-d、23-d) 证明Ⅳ是由Ⅳa和Ⅳb组成, Ⅳa是22氢化 $\Delta^{7(8)}$ 菠甾醇葡萄糖甙, Ⅳb是菠甾醇葡萄糖甙。由糖甙位移效应 α 碳和 β 碳分别比它们的甙元Ⅲa、Ⅲb低场位移8.6, 高场位移3.3而确定糖基是 β -D吡喃葡萄糖基[11]。糖基各碳值指定参考文献[12]见表1。Ⅳa量约为Ⅳb的1.3倍。

表 1 **Ⅱ**和**Ⅳ**的 ^{13}C NMR化学位移数据
Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts in CDCl_3

carbon no.	Ⅱ a	Ⅳ a	Ⅱ b	Ⅳ b
1	37.1	37.1	37.1	37.1
2	31.2	27.9	31.2	27.9
3	71.0	79.6	71.0	79.6
4	37.7	34.5	37.7	34.5
5	40.2	40.2	40.2	40.2
6	29.6	29.7	29.6	29.7
7	117.4	117.3	117.4	117.3
8	139.4	139.7	139.4	139.7
9	49.4	49.5	49.4	49.5
10	34.2	34.4	34.2	34.4
11	21.5	21.6	21.5	21.6
12	39.5	39.6	39.5	39.6
13	43.3	43.4	43.3	43.4
14	55.0	55.1	55.1	55.1
15	23.0	23.0	23.0	23.0
16	28.0	28.0	28.5	28.5
17	56.1	56.2	55.9	56.0
18	11.9	11.8	12.1	12.1
19	13.0	13.0	13.0	13.0
20	36.6	36.6	40.8	40.8
21	18.9	18.9	21.1	21.1
22	33.9	33.9	138.1	138.1
23	26.3	26.3	129.4	129.5
24	45.9	45.9	51.2	51.3
25	29.1	29.2	31.9	31.9
26	19.8	19.8	21.5	21.5
27	19.1	19.0	19.0	19.0
28	23.0	23.0	25.4	25.4
29	12.3	12.3	12.3	12.3
tetra-acetyl- β -D -glucopyranosyl		C' ₁	99.7	99.7
		C' ₂	71.7	71.7
		C' ₃	72.8	72.8
		C' ₄	68.7	68.7
		C' ₅	73.0	73.0
		C' ₆	62.2	62.2
4 (O=C-CH ₃)			20.6	20.6
4 (-C=O)			164.9	164.9
			170.9	170.9
			171.3	171.3

致谢 化合物Ⅳ和Ⅴ的乙酯质谱承兰州大学化学系孟宪君同志测定。其它光谱均由本室仪器组测定。樊娟同志在本室进修的研究经费得到本所所长周俊教授的支持。植物样品由西安植物园姬钟亮老师提供。

参 考 文 献

- 1 王平. 自然资源 1985; (4): 83—88
- 2 Berry J W, Weber C W, Drehe M L et al. *Journal of Food Science* 1976; 41: 465—466
- 3 聂瑞麟, 王勤, 周俊. 云南植物研究 1985; 7: 355—357
- 4 Budziewicz H, Wieson J M, Djerassi C. *Journal of American Chemical Society* 1963; 85: 3688—3699
- 5 Simaud K Y, Lee H T. *Phytochemistry* 1972; 11: 3341—3343
- 6 Glasby J S. *Encyclopaedia of the terpenoids*. New York: John Wiley and Sons 1982; 328
- 7a Rubinslein I, John L, Clague D H. *Phytochemistry* 1976; 15: 195—200
- 7b Sucroow W, Slopianka M, Kircher H W. *Phytochemistry* 1976; 15: 1533—1536
- 8 Lin H K, Langenbach R J, Knoche H W. *Phytochemistry* 1972; 11: 2319—2322
- 9 Tsuda M, Schroepfer G J. *The journal of Organic Chemistry* 1979; 44: 1290—1293
- 10a Itoh T, Kikuchi Y, Tamura T et al. *Phytochemistry* 1981; 20: 761—764
- 10b Itoh T, Kikuchi Y, Tamura T et al. *Phytochemistry* 1981; 20: 1929—1933
- 11 田中治. 药学杂志(日) 1985; 105: 323—351
- 12 Dorman D E, Roberts J D. *Journal of American Chemical Society* 1971; 93: 4463—4472

THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM ROOTS OF CUCUBITA FOETIDISSIMA

Fan Juan¹, Feng Baoshu¹, Qiu Minhua², Nie Ruilin^{2*}

(¹ Botanical Garden of Xian, Xian)

(² Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract Six compounds were isolated and identified from dried roots of *Cucurbita foetidissima* Hbk, by means of UV, IR, ¹H and ¹³C NMR, MS, and chemical methods. They are Cucurbitacin B (I), Bryonolic acid (II), 22-dihydrospinasterol, 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7-en-3 β -OL (IIIa), 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7, trans-22-dien-3 β -OL (IIIb), 22-dihydrospinasterol, 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7-en-3-O- β -D-glucoside (IVa), 24 α -ethyl-5 α -cholesta-7, trans-22-dien-3-O- β -D-glucoside (IVb).

Key words *Cucurbita foetidissima*; Cucurbitacin B; Bryonolic acid; Spinasterol; Glucoside of spinasterol

* Address for correspondence